

- **BUNDESREPUBLIK**
 - **DEUTSCHLAND**
- [®] Offenlegungsschrift DE 4424533 A1
- (51) Int. Cl.⁶: C 07 C 69/675

C 07 C 235/04 C 07 C 235/70 A 61 K 7/48 // C07C 69/70,31/125



DEUTSCHES

PATENTAMT

Aktenzeichen: Anmeldetag:

P 44 24 533.5 12. 7.94

Offenlegungstag:

18. 1.96

(7) Anmelder:

Henkel KGaA, 40589 Düsseldorf, DE

Erfinder:

Möller, Hinrich, Dr., 40789 Monheim, DE; Wachter, Rolf, Dr., 40595 Düsseldorf, DE; Busch, Peter, Dr., 40699 Erkrath, DE

(54) Oligohydroxydicarbonsäurederivate

57 Es werden neue Oligohydroxycarbonsäurederivate der Formel I vorgeschlagen

worin

R1 für einen linearen oder verzweigten Alkyl- und/oder Alkenylrest mit 6 bis 30 Kohlenstoffatomen, und R² für einen linearen oder verzweigten Alkyl- und/oder Alkenylrest mit 1 bis 30 Kohlenstoffatomen, X1 und X2 gleich oder verschieden sind und für Sauerstoff oder eine NR4-Gruppe, worin R4 Wasserstoff oder einen linearen oder verzweigten Alkylrest mit 1 bis 30 Kohlenstoffatomen bedeutet, R3 für Wasserstoff oder eine Hydroxygruppe und n für eine Zahl von 1 bis 5 stehen, mit der Maßgabe, daß, wenn n 1 ist, ist R3 eine Hydroxygruppe. Die Stoffe eignen sich als "synthetic barrier lipids" zur Herstellung von Hautpflegemitteln.

DE 44 24 533 A1

Beschreibung

Gebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft Oligohydroxydicarbonsäurederivate, die erhältlich sind durch Umsetzung von Oligohydroxydicarbonsäuren bzw. deren Estern mit Fettalkoholen und/oder Fettaminen, ein Verfahren zur Herstellung der Oligohydroxycarbonsäurederivate, Hautpflegemittel mit einem Gehalt der Oligohydroxydicarbonsäurederivate sowie die Verwendung der Oligohydroxycarbonsäurederivate zur Herstellung von Hautpflegemitteln.

Stand der Technik

Für die Elastizität und das Aussehen der Haut spielt ein ausbalancierter Wasserhaushalt in den einzelnen Hautschichten eine wichtige Rolle.

In der Dermis und in der Grenzschicht der Epidermis nahe der Basalmembran ist der Gehalt an gebundenem Wasser am größten. Die Hautelastizität wird entscheidend durch die Kollagenfibrillen in der Dermis geprägt, wobei die spezifische Konformation des Kollagens durch den Einbau von Wassermolekülen erreicht wird. Eine Zerstörung der Lipid-Barriere im Stratum Corneum (SC) beispielsweise durch Tenside führt zu einem Anstieg des transepidermalen Wasserverlustes, wodurch die wäßrige Umgebung der Zellen gestört wird. Da das in tieferen Hautschichten gebundene Wasser nur über Gefäße über die Körperflüssigkeit, nicht aber von außen zugeführt werden kann, wird deutlich, daß der Erhalt der Barrierefunktion des Stratum Corneum essentiell für den Gesamtzustand der Haut ist. [vgl. S.E. Friberg et al., C.R. 23. CED-Kongress, Barcelona, 1992, S. 29].

Ceramide stellen liphophile Amide langkettiger Fettsäure dar, die sich im allgemeinen von Sphingosin bzw. Phytosphingosin ableiten. Erhebliche Bedeutung hat diese Klasse von körpereigenen Fettstoffen gewonnen, seitdem man sie im interzellulären Raum zwischen den Corneozyten als Schlüsselkomponenten für den Aufbau des Lipid-Bilayers, also der Permeabilitätsbarriere, im Stratum Corneum der menschlichen Haut erkannt hat. Ceramide haben Molekulargewichte von deutlich unter 1000, so daß bei äußerer Zufuhr in einer kosmetischen Formulierung das Erreichen des Wirkortes möglich ist. Die externe Applikation von Ceramiden führt zur Restaurierung der Lipidbarriere, wodurch den geschilderten Störungen der Hautfunktion ursächlich entgegengewirkt werden kann. [vgl. R.D. Petersen, Cosm. Toil. 107, 45 (1992)].

Dem Einsatz von Ceramiden sind infolge ihrer mangelnden Verfügbarkeit bislang Grenzen gesetzt. Es hat daher bereits Versuche gegeben, ceramidanaloge Strukturen, sogenannte "synthetic barrier lipids (SBL)" oder "Pseudoceramide" zu synthetisieren und zur Hautpflege einzusetzen. [vgl. G.Imokawa et al., J.Soc. Cosmet. Chem. 40, 273 (1989)].

So werden beispielsweise in den Europäischen Offenlegungsschriften EP-A 0 277 641 und EP-A 0 227 994 (Kao) Ceramidanaloge der folgenden Struktur vorgeschlagen:

Aus den Europäischen Offenlegungsschriften EP-A 0 482 860 und EP-A 0 495 624 (Unilever) sind ceramidverwandte Strukturen der folgenden Formel bekannt:

Für den Schutz von Haut und Haaren werden in der Europäischen Patentanmeldung EP-A 0 455 429 (Unilever) ferner Zuckerderivate der folgenden Zusammensetzung vorgeschlagen:

50

Hierbei steht R^a für Wasserstoff oder einen ungesättigten Fettacylrest, z für Zahlen von 7 bis 49, R^b für einen Hydroxyalkyl- und Z für einen Zucker- oder Phosphatrest.

Ungeachtet dieser Versuche ist der Erfolg, der sich mit diesen Stoffen erzielen läßt, bislang unbefriedigend; insbesondere wird das Leistungsvermögen natürlicher Ceramide nicht erreicht. Ferner sind die Synthesesequenzen technisch aufwendig und daher kostspielig, was die Bedeutung der Substanzen zusätzlich relativiert.

Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung liegt darin, neue leistungsstarke ceramidanaloge Strukturen zu

entwickeln, die sich durch eine möglichst einfache Synthese auszeichnen. Eine weitere Aufgabe besteht darin, neue Verbindungen mit einer Struktur, die den Ceramiden bzw. den Pseudoceramiden sehr nahe kommt, auf Basis nicht-tierischer Rohstoffe herzustellen.

5

25

30

35

60

Gegenstand der Erfindung sind Oligohydroxycarbonsäurederivate der Formel I

$$0 R^3 0$$
" | "
 $R^1-X^1-C-(CH)_D-C-X^2-R^2$
(I)

worin

R¹ für einen linearen oder verzweigten Alkyl- und/oder Alkenylrest mit 6 bis 30 Kohlenstoffatomen und R² für einen linearen oder verzweigten Alkyl- und/oder Alkenylrest mit 1 bis 30 Kohlenstoffatomen, X¹ und X² gleich oder verschieden sind und für Sauerstoff oder eine NR⁴-Gruppe, worin R⁴ Wasserstoff oder einen linearen oder verzweigten Alkylrest mit 1 bis 30 Kohlenstoffatomen bedeutet, R³ für Wasserstoff oder eine Hydroxygruppe und n für eine Zahl von 1 bis 5 stehen, mit der Maßgabe, daß, wenn n 1 ist, ist R³ eine Hydroxygruppe.

Besonders bevorzugt sind Pseudoceramide der Formel I, in der R¹ und R² gleich oder verschieden sind und für einen linearen oder verzweigten Alkyl-und/oder Alkenylrest mit 12 bis 22 Kohlenstoffatomen, X¹ und X² für Sauerstoff, R³ für eine Hydroxygruppe und n für eine Zahl von 4 stehen.

Herstellverfahren

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Oligohydroxydicarbonsäurederivaten der Formel I

$$0 R^{3} 0$$

" | "

 $R^{1}-X^{1}-C-(CH)_{n}-C-X^{2}-R^{2}$

(I)

worin

R¹ für einen linearen oder verzweigten Alkyl- und/oder Alkenylrest mit 6 bis 30 Kohlenstoffatomen und R² für einen linearen oder verzweigten Alkyl- und/oder Alkenylrest mit 1 bis 30 Kohlenstoffatomen, X¹ und X² gleich oder verschieden sind und für Sauerstoff oder eine NR⁴-Gruppe, worin R⁴ Wasserstoff oder einen linearen oder verzweigten Alkylrest mit 1 bis 30 Kohlenstoffatomen bedeutet, R³ für Wasserstoff oder eine Hydroxygruppe und n für eine Zahl von 1 bis 5 stehen, mit der Maßgabe, daß, wenn n 1 ist, ist R³ eine Hydroxygruppe, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß man Oligohydroxydicarbonsäuren der Formel II,

worin R³ und n die oben angegebene Bedeutung haben, oder ein reaktives Derivat davon, in an sich bekannter Weise mit Verbindungen mit der Formel III und/oder IV

$$H-X^1-R^1$$
 (III)

$$H-X^2-R^2$$
 (IV)

worin R¹, R², X¹ und X² die oben angegebenen Bedeutungen besitzen, umsetzt.

Ausgangsverbindungen

Als Oligohydroxydicarbonsäuren, die unter die allgemeine Formel II fallen, kommen solche mit 3 bis 7 Kohlenstoffatome und 1 bis 5 Hydroxygruppen in Betracht. Typische Beispiele sind Tartronsäure, Äpfelsäure, D-(-)-Weinsäure, L-(+)-Weinsäure, DL-Weinsäure, Glucarsäure, Schleimsäure, Mannozuckersäure, Arabinozuckersäure oder Heptaglucarsäure.

Zur Herstellung der erfindungsgemäßen Verbindungen mit der allgemeinen Formel I werden die Dicarbon-

säuren selbst oder deren reaktiven Derivate eingesetzt. Als reaktive Carbonsäure-Derivate kommen insbesondere die Lactone und die C₁—C₄-Alkylester in Betracht. Zur Herstellung der entsprechenden Dicarbonsäureamide, d. h. wenn X¹ und/oder X² für eine NR⁴-Gruppe stehen, ist es besonders vorteilhaft, die Oligohydroxydicarbonsäuren in die entsprechenden C₁—C₄-Alkylester zu überführen. Diese Ester können in an sich bekannter Weise durch Veresterung der Säuren den C₁—C₄-Alkoholen in Gegenwart eines Katalysators erhalten werden.

Die Oligohydroxydicarbonsäuren bzw. deren reaktiven Derivate werden in an sich bekannter Weise mit Verbindungen mit den Formeln III und/oder IV, umgesetzt, wobei die Verbindungen mit den Formeln III und IV gleich oder verschieden sein können. Die Menge Verbindungen III und IV wird üblicherweise so ausgewählt, daß im Endprodukt mit der Formel I mindestens einer von R¹ oder R² ein Kohlenstoffrest mit mehr als 6, bevorzugt mehr als 12 Kohlenstoffatomen, ist. Üblicherweise werden die Oligohydroxydicarbonsäuren bzw. deren reaktiven Derivate und die Verbindungen mit den Formeln III und/oder IV in einem molaren Verhältnis von 1:0,9 bis 1:2,2 eingesetzt.

Als Verbindungen mit den Formeln III und IV können entweder Alkohole, d. h. wenn X¹ und X² für Sauerstoff stehen, oder Amine, d. h. wenn X¹ und X² für eine Gruppe NR⁴ stehen, eingesetzt werden.

Als Alkohole mit der Formel R¹OH bzw. R²OH kommen insbesondere solche in Betracht, worin R¹ bzw. R² für einen linearen oder verzweigten Alkyl und/oder Alkenylrest mit 12 bis 22 Kohlenstoffatomen steht. Typische Beispiele für geeignete Alkohole sind 1-, 2-Hexadecanol, 1-Octadecanol, 9-Octadecen-1-ol 1-Tetradecanol, 1-Dodecanol-, 1-Isononal-, 1-Isotridecanol, 1-Octanol-, Hexanol, 1-Eicosanol, 1-Heneicosanol, 1-Doccosanol, 1-Nonanol, 1-Isononanol, 1-Isotridecanol, 1-Isooctadecanol, besonders geeignet. Weitere geeignete Alkohole sind beispielsweise die nativen Fettalkohole auf pflanzlicher Basis wie z. B. Laurylalkohol, Myristylalkohol, Cetylalkohol, Stearylalkohol, Behenalkohol, Oleylalkohol, Elaidylalkohol, Ricinolalkohol, Linoleylalkohol, Linoleylalkohol, Cetylalkohol sowie deren technischen Gemische, wie Kokosfettalkohol, Palm- und Palmkernfettalkohol oder auch Erdnußfettalkohol.

Als Amine mit den Verbindungen HNR¹R⁴ und HNR²R⁴ sind insbesondere Alkylamine geeignet, worin R² für einen linearen oder verzweigten Alkyl- und/oder Alkenylrest mit 12 bis 22 Kohlenstoffatomen und R⁴ für Wasserstoff oder einen linearen oder verzweigten Alkylrest mit 1 bis 22 Kohlenstoffatomen bedeuten, sog. Fettamine. Als Beispiele können Fettamine, insbesondere primäre Fettalkylamine, wie Hexadecylamin, Octadecylamin, Dodecylamin, Decylamin oder Octylamin, aber auch Dialkylamine, wie Dioctadecylamin, Dihexadecylamin, sowie Guerbetamine, wie z. B. Methyloctadecylamin, genannt werden. Als technische Fettamine kommen insbesondere solche auf pflanzlicher Basis wie Kokosamin, Palmkernamin oder Oleylamin sowie die Guerbetamine in Betracht.

Die Kondensationsreaktion wird vorzugsweise bei Temperaturen im Bereich zwischen 20 und 95°C in Gegenwart eines geeigneten Katalysators durchgeführt, wobei die Reaktionszeiten typischerweise bis 24 Stunden betragen können. Für die Umesterung der niederen Alkylester mit Fettalkoholen kommen sowohl basische Katalysatoren wie NaOH, KOH, CH₃ONa, C₂H₅ONa als auch saure Katalysatoren wie H₂SO₄, p-Toluolsulfonsäure, Methansulfonsäure, Phosphorsäure oder Amidosulfonsäure eingesetzt werden. Als Lösungsmittel kommen beispielsweise Benzinfraktionen, 1,2-Dimethoxyethan, Aceton, Butanon, tert.-Butylmethylether oder Tetrahydrofuran in Betracht.

Im Falle der Aminolyse der niederen Alkylester mit Fettaminen kann ohne Katalysator oder mit basischen Katalysatoren wie CH₃ONa oder C₂H₅ONa gearbeitet werden.

Hautpflegemittel

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung betrifft Hautpflegemittel, enthaltend Oligohydroxydicarbonsäurederivate der Formel I.

Die erfindungsgemäßen Mittel können die Oligohydroxydicarbonsäurederivate in Mengen von 1 bis 50, vorzugsweise von 1 bis 30, insbesondere von 2 bis 10 Gew.-% — bezogen auf die Mittel — enthalten und dabei sowohl als "Wasser-in-Öl" als auch "Öl-in-Wasser"- Emulsionen vorliegen; weitere übliche Hilfs- und Zusatzstoffe können in Mengen von 5 bis 95, vorzugsweise 10 bis 80 Gew.-% enthalten sein. Ferner können die Formulierungen Wasser in einer Menge bis zu 99 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 80 Gew.-% aufweisen.

Als Trägeröle kommen hierzu beispielsweise in Betracht: Mineralöle, Pflanzenöle, Siliconöle, Fettsäureester, Dialkylether, Fettalkohole und Guerbetalkohole. Als Emulgatoren können beispielsweise eingesetzt werden: Sorbitanester, Monoglyceride, Polysorbate, Polyethylenglycolmono/difettsäureester, hochethoxylierte Fettsäureester sowie hochmolekulare Siliconverbindungen, wie z. B. Dimethylpolysiloxane mit einem durchschnittlichen Molekulargewicht von 10 000 bis 50 000. Weitere Zusatzstoffe können sein: Konservierungsmittel wie z. B. p-Hydroxybenzoesäureester; Antioxidantien, wie z. B. Butylhydroxytoluol, Tocopherol: Feuchthaltemittel, wie z. B. Glycerin, Sorbiol. 2-Pyrrolidin-5-carboxylat, Dibutylphthalat, Gelatine, Polyglycole mit einem durchschnittlichen Molekulargewicht von 200 bis 600; Puffer, wie z. B. Milchsäure/TEA oder Milchsäure/NaOH; milde Tenside, wie z. B. Alkyloligoglucoside, Fettalkoholethersulfate, Fettsäureisethionate, -tauride und -sarcosinate, Ethercarbonsäuren, Sulfosuccinate, Eiweißhydrolysate bzw. -fettsäurekondensate, Sulfotriglyceride, kurzkettige Glucamide; Phoßpholipide, Wachse, wie z. B. Bienenwachs, Ozokeritwachs, Paraffinwachs; Pflanzenextrakte, z. B. von Aloe vera; Verdickungsmittel; Farb- und Parfumstoffe, sowie Sonnenschutzmittel, wie z. B. ultrafeines Titandioxid oder organische Stoffe wie p-Aminobenzoesäure und deren Ester, Ethylhexyl-p-methoxyzimtsäureester, 2-Ethoxyethyl-p-methoxyzimtsäureester, Butylmethoxydibenzoylmethan und deren Mischungen.

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung können die Oligohydroxydicarbonsäurederivate mit konventionellen Ceramiden, Pseudoceramiden, Cholesterin, Cholesterinfettsäureestern, Fettsäuren, Triglyceriden, Cerebrosiden, Phospholipiden und ähnlichen Stoffen, abgemischt werden, wobei Liposomen entstehen können.

DE 44 24 533 A1

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung können die Oligohydroxydicarbonsäurederivate mit Wirkstoffbeschleunigern, insbesondere mit etherischen Ölen, wie beispielsweise Eucalyptol, Menthol und ähnlichen abgemischt werden.

In einer dritten bevorzugten Ausführungsform können die Oligohydroxydicarbonsäurederivate schließlich auch in Squalen oder Squalan gelöst und gegebenenfalls mit den anderen genannten Inhaltsstoffen zusammen mit flüchtigen oder nichtflüchtigen Siliconverbindungen als wasserfreie oder beinahe wasserfreie einphasige Systeme formuliert werden. Weitere Beispiele zu Bestandteilen und typischen Zusammensetzungen können beispielsweise der WO 90/01323 (Bernstein) und S.E. Friberg, J. Soc. Cosmet. Chem. 41, 155 (1990) entnommen werden.

Gewerbliche Anwendbarkeit

10

30

35

50

60

Die im Sinne der Erfindung als "synthetic barrier lipids" einzusetzenden Oligohydroxydicarbonsäurederivate stärken die natürliche Barrierefunktion der Haut gegenüber äußeren Reizen. Sie verbessern Festigkeit, Geschmeidigkeit und Elastizität der Haut, steigern den Feuchtigkeitsgehalt und schützen die Haut vor Austrocknung; zugleich werden feinste Falten geglättet.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung betrifft daher die Verwendung von Oligohydroxydicarbonsäurederivaten der Formel I als "synthetic barrier lipids" zur Herstellung von Hautpflegemitteln, in denen sie in Mengen von 1 bis 50, vorzugsweise von 1 bis 30, insbesondere von 2 bis 10 Gew.-% — bezogen auf die Mittel — enthalten sein können. Aber auch spezielle Formulierungen, die flüssigkristalline, lamellare Strukturen bilden, sind zur Erhaltung der Barrierefunktion der Haut besonders vorteilhaft. Diese Formulierungen können angelehnt an die Zusammensetzung der Hornschichtlipide als Hauptbestandteile 5 Gew.-% bis 50 Gew.-% einer Verbindung mit der Formel I, 25 Gew.-% bis 75 Gew.-% gesättigte und ungesättigte Fettsäuren, deren Alkalisalze oder Gemische der Fettsäuren und ihren Salzen, 10 Gew.-% bis 50 Gew.-% Cholesterin, Phytosterine und/oder Cholesterylsulfat, 5 Gew.-% bis 30 Gew.-% Triglyceride (Triolein) und Wachsester, und 2 Gew.-% bis 20 Gew.-% Phospholide, wie Lecithine oder Kephaline, enthalten. Typische Beispiele für derartige Formulierungen sind Hautcremes, Softcremes, Nährcremes, Sonnenschutzcremes, Nachtcremes, Hautöle, Pflegelotionen und Körper-Aerosole.

Die folgenden Beispiele sollen den Gegenstand der Erfindung näher erläutern, ohne ihn darauf einzuschränken.

Beispiele

1) Schleimsäure-di-C_{18/22}-alkylester

Ein Gemisch aus 64,5 g (0,2 Mol) Schleimsäuredibutylester, 119,4 g (0,4 Mol) des äquimolaren Gemisches aus Octadecanol und Docosanol und 0,5 g p-Toluolsulfonsäure wurde 12 Std. auf 90°C bei einem Druck von 50 mbar, erwärmt, gebildetes Butanol wurde gleichzeitig abdestilliert. Das Reaktionsgemisch wurde in Aceton gelöst, mit 0,3 g Natriumcarbonat verrührt und filtriert. Das Filtrat wurde eingedampft und getrocknet. Es wurden 146 g (95% der Theorie) eines beige-farbenen Produkts erhalten, das einen Schmelzpunkt von 59—88°C hatte.

2) Schleimsäure-didodecylester

- a) Ein Gemisch aus 53,3 g (0,2 Mol) Schleimsäurediethylester und 74,5 g (0,4 Mol) Dodecanol wurde wie in Beispiel 1 umgesetzt. Es wurde ein fast farbloses harzartiges Produkt erhalten, das einen Schmelzpunkt von 92-115°C hatte.
- b) Ein Gemisch aus 64,5 g (0,2 Mol) Schleimsäurebutylester und 74,5 g (0,4 Mol) Dodecanol wurde analog dem Beispiel in analog der Patentschrift WO/PCT 93/02039 in 1,2-Dimethoxyethan in Gegenwart von Schwefelsäure erhalten. Es wurde ein fast farbloses wachsartiges Produkt erhalten, das einen Schmelzpunkt von 115—126°C hatte.

3) Schleimsäure-di-C_{16/18}-alkylester

Ein Gemisch aus 64,5 g (0,2 Mol) Schleimsäuredibutylester, 102,6 g (0,4 Mol) des äquimolaren Gemisches aus Hexadecanol und Octadecanol wurde analog dem Beispiel 2b hergestellt. Es wurde ein farbloses wachsartiges Produkt mit einem Schmelzpunkt von 100-112°C erhalten.

Patentansprüche

1. Oligohydroxycarbonsäurederivate der Formel I

$$0 R^3 0$$
 $R^1-X^1-C-(CH)_n-C-X^2-R^2$
(I)

worin

DE 44 24 533 A1

R¹ für einen linearen oder verzweigten Alkyl- und/oder Alkenylrest mit 6 bis 30 Kohlenstoffatomen, und R² für einen linearen oder verzweigten Alkyl- und/oder Alkenylrest mit 1 bis 30 Kohlenstoffatomen, X¹ und X² gleich oder verschieden sind und für Sauerstoff oder eine NR⁴-Gruppe, worin R⁴ Wasserstoff oder einen linearen oder verzweigten Alkylrest mit 1 bis 30 Kohlenstoffatomen bedeutet, R³ für Wasserstoff oder eine Hydroxygruppe und n für eine Zahl von 1 bis 5 stehen, mit der Maßgabe, daß, wenn n 1 ist, ist R³ eine Hydroxygruppe.

2. Oligohydroxydicarbonsäurederivate nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß in der Formel I R¹ und R² einen Alykl- und/oder Alkenylrest mit 12 bis 18 Kohlenstoffatomen, X¹ und X² Sauerstoff, R³ eine

Hydroxygruppe und n 4 bedeuten.

3. Verfahren zur Herstellung von Oligohydroxydicarbonsäurederivaten mit der Formel I

in der

5

10,

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

R¹ und R² gleich oder verschieden sind und für einen linearen oder verzweigten Alkyl- und/oder Alkenylrest mit 6 bis 30 Kohlenstoffatomen, X¹ und X² gleich oder verschieden sind und für Sauerstoff oder eine NR⁴-Gruppe, worin R⁴ Wasserstoff oder linaren oder verzweigten Alkylrest mit 1 bis 30 Kohlenstoffatomen bedeutet, und n für eine Zahl von 0 bis 4 stehen, dadurch gekennzeichnet, daß man Oligohydroxydicarbonsäuren der Formel II,

worin R³ und n die oben angegebene Bedeutung haben, oder ein reaktives Derivat davon, in an sich bekannter Weise mit Verbindungen mit der Formel III und/oder IV

$$H-X^{1}-R^{1} \quad (III)$$

$$H-X^{2}-R^{2} \quad (IV)$$

worin R^1 , R^2 , X^1 und X^2 die oben angegebenen Bedeutungen besitzen, umsetzt.

4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß man als reaktives Derivat der Oligohydroxydicarbonsäure mit der Formel II einen niederen Alkylester einsetzt.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 3 oder 4, dadurch gekennzeichnet, daß man als Oligohydroxydicar-

bonsäure mit der Formel II Tartronsäure, Äpfelsäure, D-(-)-Weinsäure, L-(+)-Weinsäure, DL-Weinsäure, Glucarsäure, Schleimsäure, Mannozuckersäure, Arabinozuckersäure oder Heptaglucarsäure einsetzt.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 3 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß man als Verbindungen mit der

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 3 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß man als Verbindungen mit der Formel III oder IV Fettalkohole R¹OH und/oder R²OH einsetzt, worin R¹ und R² die in Anspruch 3 gegebene Bedeutungen haben.

7. Hautpflegemittel, enthaltend Oligohydroxydicarbonsäurederivate nach Anspruch 1.

8. Verwendung von Oligohydroxydicarbonsäurederivaten nach Anspruch 1 als Bestandteil von "synthetic barrier lipids" zur Herstellung von Hautpflegemitteln.

6